

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32888

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 77/00	L Q S	9286-4 J		
C 08 J 5/06	C F G	7188-4 F		
C 08 L 23/00	L C V	7107-4 J		
101/00	L T A	7167-4 J		
/ C 08 L 77:00		9286-4 J	...	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-211299	(71)出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)7月30日	(72)発明者 名取 至 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内 (74)代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)

(54)【発明の名称】 槍維強化ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐衝撃性と剛性に優れる槍維強化ポリアミド樹脂組成物及び、これを含有する、若しくはこれからなる樹脂成形体、構造部品を提供する。

【構成】 ① (A) 数平均分子量500～50,000であり、末端にのみ酸無水基を有するオレフィン系ポリマー

(B) ポリアミド、及び

(C) 成分(A)のオレフィン系ポリマー以外のオレフィン系ポリマーからなる組成物であって、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の配合量をa、b及びc重量%とする時、0.01≤a≤50.5≤b≤99.9 9.0≤c≤94.99、a+b+c=100であるポリアミド樹脂組成物を連続槍維に含浸させて得られる槍維強化ポリアミド樹脂組成物。

② 上記槍維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する樹脂成形体。

③ 上記槍維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する構造部品。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量500~50,000であり、末端にのみ酸無水基を有するオレフィン系ポリマー

(B) ポリアミド、及び

(C) 成分(A)のオレフィン系ポリマー以外のオレフィン系ポリマーからなる組成物であって、成分(A)、成分(B)、成分(C)の配合量をa、b及びc重量%とするとき、 $0.01 \leq a \leq 50$ 、 $5 \leq b \leq 99$ 、 $0 \leq c \leq 94$ 、 99 、 $a+b+c=100$ であるポリアミド樹脂組成物を連続繊維に含浸させて得られることを特徴とする、繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の繊維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する成形体。

【請求項3】 請求項1記載の繊維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する構造部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維強化ポリアミド樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、耐衝撃性と強度・剛性に優れる繊維強化ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、機械的特性、耐薬品性、成形性に優れてた樹脂であり、幅広い用途に使用されてはいるが、絶乾時、低温時における耐衝撃性、吸水による寸法変化などに問題を有しており、ある用途においては、その使用が制限されているというのが現状である。

【0003】 ポリアミドの耐衝撃性の改良については、本発明者はWO89-08120号公表公報においてすでにその方法を提案しているが、剛性においてはいまだ十分に満足しるものではなかった。

【0004】 すなわち、ポリアミドの耐衝撃性を改良するためにオレフィン系ポリマーをアロイ化すると、確かに著しい耐衝撃性の向上は見られるが、一方では剛性を或る程度犠牲にしていることも否めない事実である。

【0005】 この問題を解決するため、繊維状強化剤を配合することは試みられてはいるが、優れた剛性を得るために多量の繊維状強化剤を配合しようとした場合には、ポリマーアロイ一般に見られる比較的高い溶融粘度に起因する繊維状強化剤の分散不良や、繊維状強化剤の折れなどにより期待される物性は得られない。特に、繊維状強化剤を押出機等の通常の溶融混練技術により配合しようとした場合に、この傾向は著しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐衝撃性と強度・剛性に優れる繊維強化ポリアミド樹脂組成物及びこれを含有する若しくはこれからなる樹脂成形体、構造

部品を提供すると言う課題を解決するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために研究を重ねた結果、特定のポリアミド樹脂組成物を連続繊維に含浸させて得られる繊維強化ポリアミド樹脂組成物を用いた場合にのみ、上記課題を解決できるという事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は：

① (A) 数平均分子量500~50,000であり、末端にのみ酸無水基を有するオレフィン系ポリマー

(B) ポリアミド、及び

(C) 成分(A)のオレフィン系ポリマー以外のオレフィン系ポリマーからなる組成物であって、成分(A)、成分(B)、成分(C)の配合量をa、b及びc重量%とするとき、 $0.01 \leq a \leq 50$ 、 $5 \leq b \leq 99$ 、 $0 \leq c \leq 94$ 、 99 、 $a+b+c=100$ であるポリアミド樹脂組成物を連続繊維に含浸させて得られることを特徴とする、繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

20 ② 上記①の繊維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する成形体であり、また、

③ 上記①記載の繊維強化ポリアミド樹脂組成物を含有する構造部品である。

【0010】 本発明において、成分(A)である数平均分子量が500~50,000であり、末端にのみ酸無水基を有するオレフィン系ポリマーの好適な一例は、本発明者が特開昭63-81210号公報にて提案したポリマーであり、三鎖がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリベンテン、ポリヘキセン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-1,6-ヘキサジエン共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体の水素添加物、1,2-ポリブタジエンの水素添加物、1,4-ポリブタジエンの水素添加物などのオレフィン系ポリマーの末端のみに、酸無水基を含有する分子単位が結合した化合物を例示することができる。

【0011】 本発明において成分(B)であるポリアミドとは、例えばナイロン4、ナイロン6、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン636、ナイロン1212などの脂肪族ポリアミドや、ナイロン4T(T:テレフタル酸)、ナイロン4I(I:イソフタル酸)、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロン12T、ナイロン12I、ナイロンMXD6(MXD:メタキシリレンジアミン)などの芳香族ポリアミドや、これらの共重合体、ブレンドなどを例示することができる。

【0012】 本発明において成分(C)である、成分(A)のオレフィン系ポリマー以外のオレフィン系ポリ

マーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリベンテン、ポリヘキセン、エテレン-プロピレン共重合体、エテレン-ブテン共重合体、エテレン-ブロピレン-1、6-ヘキサジエン共重合体、エテレン-ブロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体の水素添加物、ステレン-イソブレン共重合体の水素添加物、ポリブタジエンの水素添加物、ポリイソブレンの水素添加物やこれらの混合物を例示することができる。

【0013】これらのオレフィン系ポリマーは、その一部又は全てが、主鎖又は側鎖に α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体を導入することによって変性されてもよい。

【0014】上記 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエスチル、マレイン酸モノメチルエスチルの金属塩、フマル酸、フマル酸モノメチルエスチル、コハク酸、無水コハク酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸、クロトン酸、メタクリル酸の金属塩、アクリル酸の金属塩、マレイミド、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどを例示することができる。

【0015】本発明に用いることのできる連続繊維とは、通常の熱可塑性樹脂に配合される連続ローピング繊維であり、ガラス繊維、炭素繊維、テタン酸カリウム繊維、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、金属繊維、窒化ケイ素繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、ポリベンゾチアゾール繊維、ポリベンゾイミダゾール繊維、液晶ポリエステル繊維などを例示することができる。また、これらの連続繊維は、公知のカップリング剤、集束剤等で処理されていることは特に好ましい。

【0016】本発明組成物の成分(A)、成分(B)及び成分(C)の配合量をそれぞれa、b、c及びd重量%とするとき、 $0.01 \leq a \leq 50.5 \leq b \leq 99.9$ 、 $0 \leq c \leq 94.99$ 、 $a+b+c=100$ である。

【0017】成分(A)、成分(B)及び成分(C)の配合比については、成分(A)の下限は0.01重量%、好ましくは0.05重量%、更に好ましくは0.2重量%である。上限は好ましくは20重量%、更に好ましくは10重量%である。

【0018】成分(A)は成分(B)と成分(C)の混和剤として働いて、成分(B)中への成分(C)、または成分(B)と成分(C)中への成分(B)の分散効率が改善される。0.01重量%以下だと、混和剤として

の働きが不十分となり、組成物が加工時に相剥離し易くなる。

【0019】成分(B)は下限は好ましくは50重量%、更に好ましくは70重量%であり、上限は好ましくは98重量%、更に好ましくは95重量%である。成分(B)が少なすぎると、ポリアミド本来の機械的性質や耐熱性が損なわれる。成分(B)が多すぎると耐衝撃性の改良が十分でない。

【0020】成分(C)の下限は好ましくは0.5重量%、更に好ましくは2重量%、上限は好ましくは50重量%、更に好ましくは30重量%である。成分(C)が多すぎるとポリアミドの耐熱性や機械的特性が損なわれる。成分(C)が少ないと耐衝撃性の改良が十分でない。また、この場合、成分(C)の少なくともその一部に α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体を導入することによって変性されたオレフィン系ポリマーを用いることが好ましい。

【0021】本発明に用いることのできる連続繊維の配合量は、ポリマーの成分に対して下限は5重量%、好ましくは10重量%、更に好ましくは20重量%である。上限は90重量%、好ましくは80重量%、更に好ましくは70重量%である。連続繊維の配合量が少なすぎると剛性の向上が十分でない。多すぎると流動性が低下し成形性が困難になるなど好ましからざる結果を与える。

【0022】成分(A)、成分(B)及び成分(C)からなる組成物の製造方法は、ブランダー、ニーダー、バンパリーミキサー、押出機等の従来公知の技術を用いることができる。また、連続繊維への含浸方法は、従来公知の技術を用いることができるが、溶融状態にある成分(A)、成分(B)及び成分(C)の中に連続繊維のローピングを、連続的に供給し、これに含浸させる方法を好適に採用することができる。

【0023】本発明の模様強化ポリアミド樹脂組成物を含有する、若しくはこれからなる樹脂成形体、本発明の模様強化ポリアミド樹脂組成物を含有する、若しくはこれから成形された構造部品に、塗装、メッキ、溶着、接着などの二次加工を施すことも可能である。

【0024】本発明の模様強化ポリアミド樹脂組成物は、必要に応じて通常の熱可塑性樹脂に添加される添加剤、例えば無機フィラー、染料、顔料、可塑剤、核剤、滑剤、難燃剤、熱安定剤、耐候剤、光安定剤、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の合計量に対して50重量%以下の他の熱可塑性樹脂(ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイト、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリアセタールなど)が配合されていることも特に制限されるものでない。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

5

【0026】本発明に用いた原料および試験方法を以下に示す。

(1) 原料

(1) Ny 6 : ナイロン 6

硫酸相対粘度 (JIS K 6810 98%H₂S O₄) 2.81

(2) Ny 6 6 : ナイロン 6 6

硫酸相対粘度 (JIS K 6810 98%H₂S O₄) 2.83

【0027】(3) Ny 6 T 6 6 : ナイロン 6 6 と 6 T の共重合体

6 T 成分 / 6 6 成分 = 3 6 / 6 4 (重量比)、硫酸相対粘度 (JIS K 6810 98%H₂S O₄) 2.65

(4) Ny 6 T 6 6 6 1 2 : ナイロン 6 T と 6 6, 6 1 2 の共重合体

6 T 成分 / 6 6 成分 / 6 1 2 成分 = 4 0 / 5 5 / 5 (重量比)、硫酸相対粘度 (JIS K 6810 98%H₂S O₄) 2.67

【0028】(5) THPB

製造例にて得られた末端トリメリット酸無水物変性水素化ポリブタジエン

(6) HTR-1

水素添加したステレン-ブタジエン共重合体：旭化成工業（株）製タフテック（登録商標）H1052、ステレン成分約20重量%

(7) HTR-2

水素添加したステレン-ブタジエン共重合体：旭化成工業（株）製タフテック（登録商標）H1041、ステレン成分約30重量%

【0029】(8) MHTR-1

水素添加したステレン-ブタジエン共重合体：旭化成工業（株）製タフテック（登録商標）M1953、酸価1.0 (mg CH₃COONa/g、滴定法)、ステレン成分約40重量%

(9) MHTR-2

水素添加したステレン-ブタジエン共重合体：旭化成工業（株）製タフテック（登録商標）M1913、酸価1.0 (mg CH₃COONa/g、滴定法)、ステレン成分約30重量%

【0030】(10) MHTR-3

水素添加したステレン-ブタジエン共重合体：旭化成工業（株）製タフテック（登録商標）M1943、酸価1.0 (mg CH₃COONa/g、滴定法)、ステレン成分約20重量%

(11) EP

エチレン-プロピレン共重合体：三井石油化学（株）製 タフマー（登録商標）PO180

【0031】(12) MEP

エチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸付加

6

物：エクソン化学（株）製 EXXELOR（登録商標）VA1803、無水マレイン酸付加量0.7重量%

(13) GF-1 : ガラス繊維ローピング

日本電機ガラス（株）製 ER-370（直径10μm）

(14) GF-2 : ガラス繊維ミップドストランド
旭ファイバーグラス（株）製 03J AFT-2A

【0032】(15) HS-1

ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)

ベンタエリトール-4-オキソファイト：アデカ・アーガス（株）製 MARK PET-36

(16) HS-2

テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペルジル)1,2,3,4-ブタジテトラカルボキシート：アデカ・アーガス（株）製 MARKLA-57

【0033】(17) HS-3

4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)：吉富製薬（株）製 ヨシノックスBB

20 (18) HS-4

酢酸銅：和光製薬（株）製

(19) HS-5

ヨウ化カリウム：和光製薬（株）製

【0034】〔試験方法〕

(1) アイソット衝撃特性 (ASTM 1/8インチ)
ASTM D 256 に従い試験した。昇温気温度23℃

(2) 引張り特性 (ASTM 1/8インチ)
ASTM D 638 に従い測定を行った。

(3) 曲げ特性 (ASTM 1/8インチ)

30 ASTM D 790 に従い測定を行った。

【0035】(4) 面衝撃特性

重量1.6kg、先端径1/2インチのダートを、直徑2インチの穴が開いた受け台の上に置かれた130mm×130mm×3mmの成形品（平板、絶乾状態）

上に、3.4m/秒の定速で落下させ、破断時のエネルギーを算出した（J：ジュール）。測定昇温気23℃×50%RH

【0036】

【製造例1】(THPBの合成)両末端に酸無水基を有する水素添加ポリブタジエン[NISSO-PB, GI-3000 日本曹達（株）製]300g、ビリジン15.8gを酢酸エチルエスチルに溶解する。この混合液を氷冷した後、乾燥窒素雰囲気下、無水トリメリット酸クロライド42.1gを酢酸エチルエスチル200mlに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで昇温し、更に8時間搅拌した。沈殿してくる不溶物をロ別し、ロ液をロータリーエバボレーターにて濃縮した。残渣をクロロホルム500mlに溶解し、不溶物をロ別後、ロ液をシリカゲルカラムに通し、精製を行った。溶媒をロータリーエバボレーターにて留去する

と、295gの微黄色粘稠な液状ポリマーが得られた。

【0037】赤外吸収スペクトル、¹H-NMRにより、末端に無水トリメリット酸基が結合していることを確認した。末端基定量から求めた数平均分子量は4,860であった。

【0038】

【実施例1～10、比較例1～8】表1～3に示す組成にて、池貝鉄工(株)製PCM45二軸押出機(L/D=33.5)で250～290℃のシリンダー設定温*

*度にて溶融混練した。この溶融状態のポリマーにガラス連続繊維のローピングを、連続的に供給・含浸し、さらに約10mmの長さにペレット化したものを作成した。

【0039】得られたペレットを、250℃～300℃のシリンダー設定温度、80℃の金型温度で射出成形を行い、成形品を得た。その結果を表4～5に示す。

【0040】

【表1】

			実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	比較例-1	比較例-2
組 成	重 量 %	N γ 6	39.00				50.00	
		N γ 6 6		39.00				50.00
		Nγ6T66			59.00			
		Nγ6T6612				42.90		
	量 %	HTR-1	7.750	7.750	7.750	7.750		
		HTR-2						
		MHTR-1	3.250	3.250	3.250	3.250		
	量 %	MHTR-2						
		MHTR-3						
	量 %	E P						
		M E P						
	量 %	G F - 1	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
		G F - 2						
	量 部	T H P B	0.5	0.5	0.5	0.5		
		H S - 1	0.1	0.1	0.1	0.1		
		H S - 2						
		H S - 3	0.1	0.1	0.1	0.1		
		H S - 4						
		H S - 5						

【0041】

40 【表2】

(6)

特開平5-32888

9

10

		比密測-3	比密測-4	実高測-5	実高測-6	実高測-7	実高測-8
組成	重	N · y 6 N y 6 6 N y 6 T 6 6 N y 6T56612	50.00	50.00	39.00 3.000 2.500 4.750 0.750	39.00 3.000 2.500 4.750 0.750	44.50 3.875 1.625 2.875 0.375
	量	H T R - 1 H T R - 2 M H T R - 1 M H T R - 2 M H T R - 3			3.000 2.500	3.875 1.625	1.500 1.250
	%	E P M E P			4.750 0.750		2.875 0.375
	重	G F - 1 G F - 2	50.00	50.00	50.00 50.00	50.00 50.00	50.00 50.00
	量	T H P B			0.5	0.250	0.250
	部	H S - 1 H S - 2 H S - 3 H S - 4 H S - 5			0.1 0.1 0.1	0.050 0.050	0.050 0.050
					0.020 0.200	0.020 0.200	0.020 0.200

[0042]

【表3】

(7)

特開平5-32888

			比類別-5	比類別-6	比類別-7	実類別-9	類別-10	比類別-8
組成	重量	N y 6						
		N y 6 6	39.00	39.00	50.00	46.80	46.80	46.80
		N y 6 T 6 6						
		N y 6 T 6 6 1 2						
		H T R - 1	7.750	3.000	...	9.300	3.600	9.300
		H T R - 2						
		M H T R - 1	3.250	2.500		3.900	3.000	3.900
		M H T R - 2						
		M H T R - 3						
		E P		4.750			5.700	
		M E P		0.750			0.900	
		G F - 1				40.00	40.00	
		G F - 2	50.00	50.00	50.00			40.00
	重量	T H P B	0.5	0.5		0.6	0.6	0.6
		H S - 1	0.1	0.1		0.120	0.120	0.120
		H S - 2				0.120	0.120	0.120
		H S - 3	0.1	0.1		0.024	0.024	0.024
		H S - 4				0.240	0.240	0.240
		H S - 5						

[0043]

【表4】

13

14

	特 性 値			
	引張り強度 (kg/cm ²)	曲げ弹性率 (kg/cm ²)	ライソット荷重 (kg·cm/cm)	面衝撃強度 (J·g-1-b)
実施例-1	2060	120300	28.2	29.5
実施例-2	2150	122000	27.8	29.8
実施例-3	2200	113000	22.4	22.8
実施例-4	2080	110900	24.7	25.0
比較例-1	2350	126000	21.6	14.8
比較例-2	2480	134000	22.9	15.0
比較例-3	2470	128000	14.1	11.0
比較例-4	2280	126500	15.2	12.1
実施例-5	2180	123500	29.8	30.0
実施例-6	2200	123800	28.6	29.6

【0044】

【表5】

	特 性 値			
	引張り強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイソ,ト衝撃強度 (kg·cm/cm)	面衝撃強度 (J:JIS-K)
実施例-7	2450	132000	30.1	26.5
実施例-8	2440	134000	30.5	27.3
比較例-5	1840	110500	18.9	21.2
比較例-6	1820	110700	18.1	22.4
比較例-7	2540	147000	11.0	8.0
実施例-9	1980	114000	30.4	25.6
実施例-10	1985	114500	31.5	25.8
比較例-8	1630	96400	19.9	20.2

【0045】本発明の継維強化ポリアミド樹脂組成物及びこれを含有する、若しくはこれからなる樹脂成形体、構造部品は、耐衝撃性と強度・剛性に優れることが判る。

【0046】

【発明の効果】本発明の継維強化ポリアミド樹脂組成物及びこれを含有する、若しくはこれからなる樹脂成形体、構造部品は、耐衝撃性と強度・剛性に優れるため、

エンジンマウント、ロッカーカバー、フロントカバー、モーターハウジング、デリバリーパイプ、ホイールリム、インヒビターSWケース、シフトレバープラケット、シフトホーク、コンプレッサーブラケット、アクセルペダル、クラッチペダル、シートフレーム、ドアミラーステイ、ステアリング、ステアリングロック、キーシリンダーケース、サイドビームなどの構造材料として好適に用いられる。